

Helmi Viljamaa

RASKASMETALLEILLA PILAANTUNEEN MAAPERÄN KUNNOSTUS BIOHIILELLÄ

Kandidaatintyö
Teknis-luonnontieteellinen tiedekunta
Tarkastaja: Palmroth Marja
2019

TIIVISTELMÄ

Viljamaa Helmi: Raskasmetalleilla pilaantuneen maaperän kunnostus biohiilellä,
Biochar for the remediation of soil contaminated by heavy metals

Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Bio- ja ympäristötekniikka
Marraskuu 2019

Biohiili on luonnollinen ja ympäristöystävällinen vaihtoehto valittaessa maaperän kunnostusmenetelmää. Biohiilellä on todettu olevan hyviä ominaisuuksia toimia mikrobien kasvualustana, ilmastomuutoksen hillitsijänä ja maataloudessa maanparannusaineena. Biohiilen tärkein ominaisuus on huokoisuus, jonka ansiosta biohiilellä on suuri ominaispinta-ala. Biohiili valmistetaan pyrolyysillä, eli lämmittämällä biomassaa hapettomissa olosuhteissa. Biomassana voidaan käyttää mitä tahansa orgaanista ainesta, tyypillisesti puuta, lantaa tai hedelmien kuoria. Pyrolyysin lopputuotteina syntyy biokaasua, -öljyä ja -hiiltä. Pyrolyysissa syntyvien tuotteiden saantoa voidaan säätää pyrolyysin raaka-aineella, valmistuslämpötilalla ja prosessin kestolla, samoin myös syntyvien tuotteiden ominaisuuksia.

Tämän kandidaatintyön tavoite on tutkia biohiilen kykyä toimia kadmiumin, elohopean ja arseenin sitojana maaperän kunnostuksessa. Kadmium, elohopea ja arseeni ovat ihmiselle ja ympäristölle haitallisia aineita. Kadmium, elohopea ja arseeni päätyvät ympäristöön muun muassa teollisuudesta ja ne kulkeutuvat maaperässä ja vesistöissä veteen tai sedimentteihin sitoutuneina aiheuttaen ongelmia ympäristölle. Ympäristö- ja terveysriskien minimoimiseksi niiden leviäminen ympäristöön tulisi estää.

Biohiili vaikuttaa raskasmetallien liikkuvuuteen suoralla vuorovaikutuksella, kuten ioninvaihdolla, tai välillisesti muuttaen maaperän ominaisuuksia niin että raskasmetallit ovat heikommin saatavissa. Biohiilen toimimisesta raskasmetalleilla pilaantuneen maaperän kunnostuksessa löytyy vain vähän tutkimustietoa ja sekin on osittain ristiriitaista, johtuen puhdistuskohteiden erilaisuudesta. Maaperän laatu ja maalaji, haitta-aine ja sen määrä sekä mikrobien toiminta ja kasvilisäys vaikuttavat biohiilen kykyyn toimia raskasmetallien sitojana. Kaikkia biohiilen aiheuttamia vaikutuksia ei tunneta kunnolla.

Biohiili on toimiva ratkaisu raskasmetalleilla saastuneen maaperän kunnostuksessa tietyissä tilanteissa. Hitaalla pyrolyysillä valmistettu korkean kationinvaihtokapasiteetin biohiili soveltuu paremmin raskasmetallien puhdistukseen kuin nopealla pyrolyysillä valmistettu biohiili. Kohteiden puhdistussuunnitelmat täytyy miettiä tapauskohtaisesti, ettei biohiilen lisäys aiheuta laajempia haittavaikutuksia ihmisille tai ympäristölle esimerkiksi biohiilen mahdollisesti sisältävien haitta-ainesten myötä. Puuttuvan tutkimustiedon vuoksi kaikkia biohiilen aiheuttamia muutoksia ei voida ennustaa etukäteen. Biohiilen laajempi käyttö adsorbenttina vaatii vielä lisätutkimuksia.

Avainsanat: Biohiili, pilaantunut maaperä, raskasmetallit, kadmium, arseeni, elohopea

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. BIOHIILI YLEISESTI	2
2.1 Valmistusprosessi	2
2.2 Biohiili materiaalina	4
2.3 Biohiilen yleisimmät käyttökohteet.....	5
3. RASKASMETALLIT YMPÄRISTÖSSÄ	8
3.1 Kadmium.....	9
3.2 Elohopea.....	9
3.3 Arseeni.....	10
4. PILAANTUNEEN MAAPERÄN KUNNOSTUS BIOHIILELLÄ	11
4.1 Kunnostusmenetelmä biohiilellä	11
4.2 Raskasmetallien puhdistaminen biohiilellä	12
4.2.1 Ioninvaihto ja sähköstaattinen voima.....	13
4.2.2 Kompleksointi ja saostuminen.....	14
4.3 Tutkimustuloksia	14
5. BIOHIILEN KÄYTÖN MAHDOLLISET HYÖDYT JA HAITAT	18
6. JOHTOPÄÄTÖKSET	19
LÄHTEET	20

1. JOHDANTO

Biohiili on orgaanisesta aineksesta keinotekoisesti valmistettua hiiltä. Biohiiltä valmistetaan kuivatislauksella, eli pyrolyysilla, monesta eri raaka-aineesta, jonka vuoksi biohiilen määrittäminen yksiselitteisesti on hankalaa (Joseph & Lehmann 2015). Biohiili on tunnettu jo tuhansien vuosien ajan. Intiaanit hyödynsivät biohiilen ominaisuuksia lisäten köyhän maaperän ravinteikkuutta Etelä-Amerikassa biohiilellä. Biohiili rikastuttaa ja aktivoi maaperää, jotka vaikuttavat monella tavalla maaperän käyttöominaisuuksiin parantaen maaperän laatua. (De Gisi 2014)

Biohiilen monipuolisten fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien vuoksi käyttökohteita on monia. Nykyään maanparannuksen lisäksi biohiiltä käytetään kompostoinnin tehostajana sekä vesien ja maaperän puhdistuksessa. Biohiiltä voidaan myös käyttää energiapolttoaineena ja biohiilen on todettu sitovan ilmakehän kasvihuonekaasuja. Biohiilellä uskotaan olevan merkittävä rooli ilmastonmuutoksen torjunnassa. (Beesley *et al.* 2011; Gu *et al.* 2015)

Tässä työssä tarkastellaan biohiilen käyttöä raskasmetalleilla pilaantuneen maaperän kunnostuksessa. Biohiilen maaperän kunnostuskyky perustuu biohiilen ominaisuuteen sitoa itseensä erilaisia haitta-aineita (Hilber *et al.* 2017). Työn tavoitteena on esitellä myrkyllisiä raskasmetalleja, joiden puhdistusprosessissa on mahdollista hyödyntää biohiilen sorptiokykyä.

Tässä työssä esitetään biohiilen mahdollisuudet toimia raskasmetallien sitojana pilaantuneen maan kunnostuksessa. Toisessa luvussa kuvataan biohiiltä materiaalina, biohiilen valmistusta ja valmistusprosessin vaikutuksia biohiilen ominaisuuksiin ja saantoon sekä esitellään biohiilen yleisimmät käyttökohteet. Kolmannessa luvussa perehdytään raskasmetalleihin, ja etenkin niihin raskasmetalleihin, jotka kulkeutuvat maaperässä aiheuttaen riskejä ihmiselle ja ympäristölle. Neljännessä luvussa keskitytään biohiilen ominaisuuksiin toimia pilaantuneiden maiden kunnostuksessa, erityisesti kadmiumilla, elohopealla ja arseenilla pilaantuneissa maissa. Viidennessä luvussa pohditaan biohiilen hyötyjä ja haittoja maaperän kunnostuksessa. Viimeinen luku kerää yhteen työn havainnot biohiilen hyödyntämisestä raskasmetallien sitojana.

Tyypillisesti pyrolyysin raaka-aineena hyödynnetään puuta. Kuvassa 2 on puusta tuotettua murskaamatonta biohiiltä. Raaka-aineena voidaan myös hyödyntää niin sanottua ylijäämäbiomassaa, kuten risuja, hedelmien kuoria, lantaa, saha- ja puutarhajätettä. Lopputuotteiden suhteiden määrään ja laatuun vaikuttaa käytettävä raaka-aine ja sen syötön nopeus sekä valmistuslämpötila ja lämmityksen kesto. (Bol *et al.* 2009; Joseph & Lehmann 2015)



Kuva 2. Puusta hitaalla pyrolyysillä tuotettua murskaamatonta biohiiltä (Robillard 2019).

Taulukossa 1 on esitelty esimerkkejä erilaisista pyrolyysiprosesseista ja niistä saatavia päätuotteita. Torrefiointi on matalassa lämpötilassa tapahtuva mieto pyrolyysi, jonka lopputuotteena syntyy torrefioitua biomassaa. Hiilentämisessä pyritään saamaan maksimaalinen biohiilen määrä lämmittämällä biomassaa useamman tunnin ajan. Nopea ja huippunopea pyrolyysi tapahtuvat huomattavasti lyhyemmässä ajassa ja suuremmassa lämpötilassa kuin torrefiointi ja hiiltäminen. Hydropyrolyysi tapahtuu väliaineen kanssa ja se on kehitetty nopeasta pyrolyysistä parantamaan lopputuotteiden ominaisuuksia. (Basu 2013) Kuumennusnopeuden ja pyrolyysilämpötilan perusteella pyrolyysireaktiot voidaan jakaa karkeasti kahteen prosessiin nopeaan ja hitaaseen pyrolyysiin.

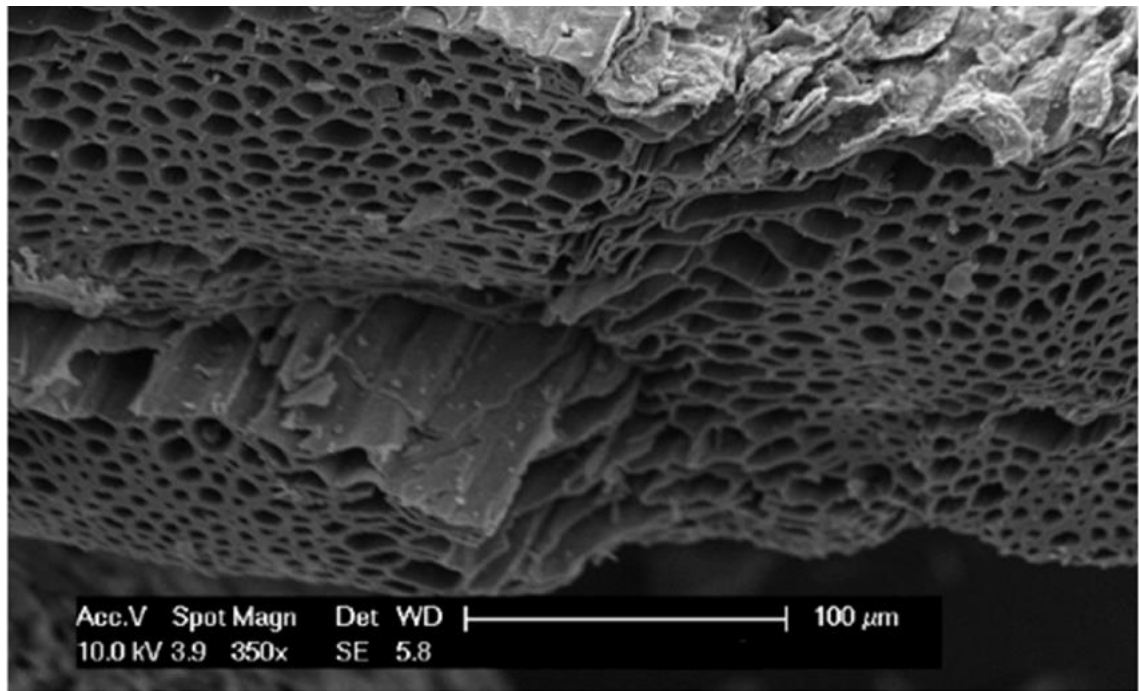
**Taulukko 1. Esimerkkejä pyrolyysiprosesseista ja niiden lopputuotteista (mu-
kaillen Basu 2013).**

Pyrolyysi- prosessi	Lämmitys- aika	Lämmitys- nopeus	Maksimi- lämpötila °C	Tuotteet
Torrefiointi	10 – 60 min	Hidas	~ 280	Torrefioitu biomassa
Hiilentäminen	Päiviä	Hidas	~ 400	Puuhiili ja biohiili
Nopea	< 2 s	Nopea	~ 500	Bioöljy
Huippunopea	< 0,5 s	Nopea	~ 1000	Kaasu & kemikaalit
Hydropyrolyysi	< 10 s	Nopea	> 700	Bioöljy & kemikaalit

Nopeassa pyrolyysissa biomassa kuumennetaan äkillisesti korkeaan pyrolyysilämpötilaan hapettomissa olosuhteissa. Sekuntien aikana lämpötila kohotetaan 500 – 1000 °C:een, jolloin prosessin tarkoituksena on tuottaa maksimaalinen määrä bioöljyä ja -kaasua (Basu 2013). Hitaan pyrolyysin lämmityksen viipymäaika kestää minuuteista tunteihin tai jopa päiviin ja pyrolyysilämpötila on 300 – 600 °C (Bolan *et al.* 2016). Lämmitettäessä orgaanista aineista hitaasti hapettomissa tai lähes hapettomissa olosuhteissa saavutetaan useimmiten maksimaalinen hiilen tuotanto (Basu 2013).

2.2 Biohiili materiaalina

Biohiilen käyttöominaisuudet perustuvat materiaalin huokoisuuteen. Kuvasta 3 nähdään materiaaliin syntyviä huokosia, joiden halkaisijat ovat muutamien mikrometrien (µm) kokoisia riippuen pyrolyysin raaka-aineesta ja olosuhteista. Muita biohiilen ominaisuuksia ovat pinnan lisääntyneet funktionaaliset ryhmät ja mineraalikomponentit, kuten karboksyyli-, hydroksyyli- ja fenoliryhmät, jotka aiheuttavat negatiivisen varauksen ja nostavat kationinvaihtokapasiteettia, joka kuvastaa kuinka paljon biohiili voi pidättää itsessään positiivisesti varautuneita ioneita, eli kationeita. (Beesley *et al.* 2015; Mašek 2018)



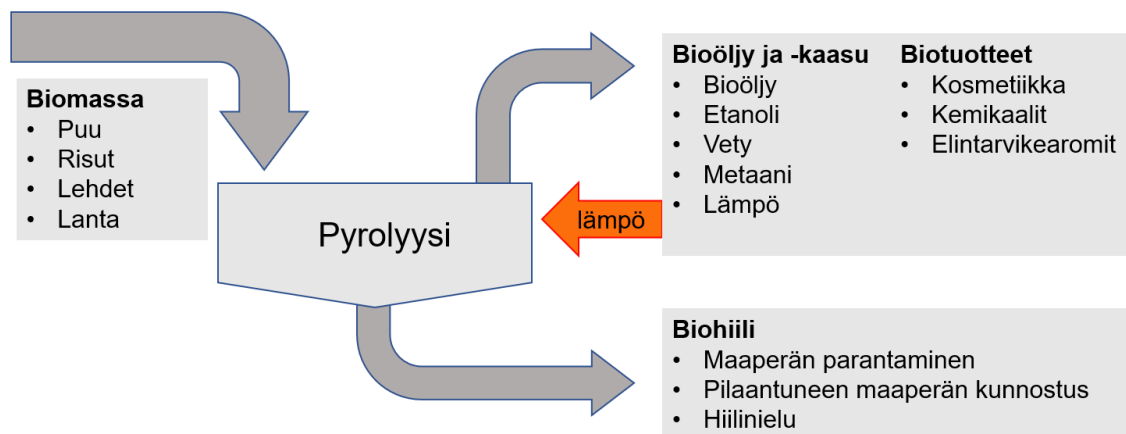
Kuva 3. Biohiilen huokoisuus ilmenee hyvin 350x suurennuskuvasta, joka on otettu elektronimikroskoopilla (Eggleston & Lima 2015, p. 12218).

Biohiilen huokoisuuden ja muiden ominaisuuksien ansiosta kiinteän materiaalin pinnalla on enemmän aktiivista pinta-alaa kuin biomassassa. Tämä lisää biohiilen kykyä sitoa itseensä vettä, ravinteita ja epäpuhtauksia. Biohiili toimii adsorbenttina, eli kiinteänä alustana jonka pinnalle atomit, molekyylit ja hiukkaset voivat kiinnittyä eli adsorboitua. Adsorptiokyky kuvaa biohiilen kykyä sitoa aineita pinnallensa. (Gu *et al.* 2015)

Biohiilen valmistus toteutetaan hitaalla pyrolyysillä, koska pitkän viipymääjan aikana syntyy enemmän kiinteää ainetta kuin nopeassa pyrolyysissä. Biohiilen hyödyllisiä ominaisuuksia, kuten ominaispinta-alaa ja kationinvaihtokapasiteettia voidaan kasvattaa suuremmalla lämpötilalla tiettyyn pisteeseen asti, mutta toisaalta biohiilen saanto pienenee lämpötilaa kasvaessa. (Beesley *et al.* 2015; Gu *et al.* 2015) Lämpötilan noustessa lopputuotteen pH ja sähkönjohtokyky nousevat ja ravinnepitoisuudet heikentyvät, koska korkea lämpötila lisää myös biomassan tuhkaantumista ja tuhka tukkii syntyneitä huokosia (Buss *et al.* 2016).

2.3 Biohiilen yleisimmät käyttökohteet

Biohiiltä käytetään yleisimmin maanparannusaineena, kompostoinnin tehostajana ja vesien käsittelyssä. Biohiiltä voidaan myös käyttää energiapolttoaineena ja hiilinieluna. Alla olevassa kuvassa 4 on esitetty pyrolyysin lähtö- ja lopputuotteet sekä mahdollisia lopputuotteiden käyttökohteita.



Kuva 4. Yksinkertaistettu kaavio biohiilen valmistusprosessista, raaka-aineista ja mahdollisista tuotteista (muokaillen Joseph & Lehmann 2015).

Biohiilen ominaisuudet määrittelevät sen jatkokäytön. Biohiiltä, jonka ravinnepitoisuudet ovat matalat ei kannata hyödyntää maanparannusaineena. Suuren ominaispinta-alan omaava biohiili soveltuu maaperän ja vesien puhdistamiseen sen korkean adsorptiokyvyn ansiosta. Alhaisissa lämpötiloissa valmistettu biohiili on ominaisuuksiltaan parasta korvaamaan kivihiili energiantuotannossa, kuva 5. Polttoaineeksi tarkoitettu biohiili on useimmiten kapseleiksi puristettua biomassaa ja sitä kutsutaan torrefioiduksi pelletiksi tai mustaksi pelletiksi. (Basu 2013)



Kuva 5. Torrefioitua, eli miedolla pyrolyysillä, valmistettua pelletöityä biohiiltä (Stickpng 2019).

Maanparannusaineena biohiili on hyvä vaihtoehto, koska biohiili sitoo itseensä vettä ja ravinteita, joiden ansiosta maan kosteus- ja ravinnepitoisuus tasoittuu. Biohiili estää ravinteiden huuhtoutumisen valumavesien mukana vesistöihin. Biohiili toimittaa veden ja

ravinteet kasvien saataville, ja lisäksi biohiili sitoo itseensä kasveille haitallisia aineita. Biohiilen vaikutus sadontuotantokykyyn riippuu kasvilajista, maalajista, biohiilen raaka-aineesta ja valmistuksen maksimilämpötilasta sekä biohiilen käyttömäärästä. Biohiilen on todettu lisäävän satoa eniten happamilla ja pH:ltaan neutraaleilla mailla, jotka ovat maaperältään keskikarkeita. (Jeffery *et al.* 2011) Mikäli maaperän ravinnepitoisuus on alhainen voi biohiilen lisäyksellä olla negatiivisia vaikutuksia kasvillisuuden kasvuun (Beesley *et al.* 2011).

Biohiilen vaikutus maaperään on moninainen, sillä biohiili voi muuttaa maaperän ominaisuuksia, esimerkiksi muuttamalla maaperän pH:ta, kationinvaihtokapasiteettia tai vedenpidätyskykyä (Warnock *et al.* 2007). Maanparannusaineena käytettäessä biohiili vähentää maataloudessa syntyviä kasvihuonepäästöjä. Mekanismeja ja niiden keskinäisiä suhteita ei vielä täysin ymmärretä, mutta on havaittu, että biohiili hillitsee kasvihuonekaasujen, kuten metaanin ja dityppioksidien syntyä (Cayuela *et al.* 2015).

Maaperään lisätty biohiili lisää maan mikrobipitoisuuksia, koska biohiili antaa mikrobeille ja sienille kasvualustan (Beesley *et al.* 2011). Mikrobin kasvualustana biohiili toimii myös orgaanisen aineksen hajotusprosesseissa, kuten kompostoinnissa. Kompostoinnissa biohiiltä voidaan käyttää lisäaineena tehostamaan mikrobiologisia hajotusprosesseja. Hajotusprosesseissa biohiili vähentää typen hävikkiä ja nopeuttaa hajoitusprosesseja stimuloimalla mikrobin toimintaa positiivisesti (Jeffery *et al.* 2011).

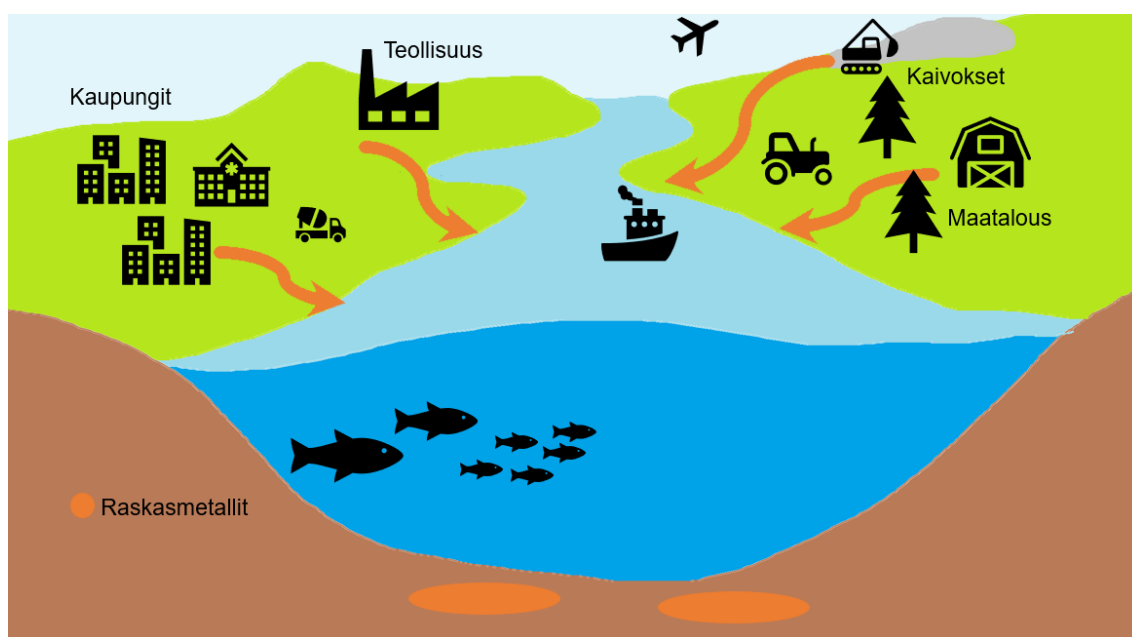
Vedenkäsittelyssä biohiiltä hyödynnetään usein hulevesien imeytyskentissä (Mohanty 2019). Biohiiltä käytetään harvemmin vedenkäsittelylaitoksilla, koska yleisemmin käytetty aktiivihiihi on siihen parempi vaihtoehto. Biohiiltä voidaan myös aktivoida kemiallisesti tai fysikaalisesti. Aktivoinnin tarkoituksena on parantaa biohiilen kykyä toimia adsorbenttina tyhjentäen huokoisia ja laajentaen näin niiden pinta-alaa. Aktivointitavalla voidaan spesifoida hiili sitomaan itseensä jotain tiettyä ainetta. (Korotta-Gamage & Sathasivan 2017)

Biohiili ei välttämättä vaadi aktivointiprosessia ja valmistuslämpötila on alhaisempi kuin aktiivihiihen valmistuksessa, joten biohiili on edullisempi vaihtoehto, mutta sen puhdistuskyky ei kaikissa tapauksissa yllä aktiivihiihen tasolle (Cho *et al.* 2016; Gu *et al.* 2015). Aktiivihiihen ominaispinta-ala on normaalisti 500-1500 m²/g ja käsittelemättömän biohiilen ominaispinta-ala on tyypillisesti 10-100 m²/g. Biohiilen aktivoinnilla, esimerkiksi höyrytyksellä, voidaan saavuttaa lähes 400 m²/g ominaispinta-ala. Höyrytyksessä biohiilen koostumusta muokataan vesihöyryn avulla. Höyrytyksen tarkoituksena on kasvattaa biohiilen huokoisuutta ja ominaispinta-alaa parantaen biohiilen kykyä toimia adsorbenttina. (Björnström *et al.* 2019)

3. RASKASMETALLIT YMPÄRISTÖSSÄ

Raskasmetallit ovat nimitys metalleille ja puolimetalleille, mutta raskasmetalli ei ole virallinen tieteellinen termi. Yleisesti raskasmetalleilla tarkoitetaan antimoni-, arseeni-, kadmium-, kromi-, kupari-, lyijy-, elohopea-, nikkeli-, seleeni-, telluuri-, tallium- ja tinayhdisteitä (Euroopan komissio 2000). Raskasmetallien myrkyllisyys perustuu siihen ovatko ne biosaatavassa muodossa eliöille ja kasveille. Raskasmetallit kulkeutuvat hyvin veden avulla ja kertyvät kasveihin. Kasvinsyöjäeläimien kautta raskasmetallit kertyvät petoeläimiin saastuttaen koko ravintoketjun. (Muthanna *et al.* 2005)

Raskasmetalleja esiintyy luonnollisesti kallio- ja maaperässä, mutta luonnollisesti esiintyvien raskasmetallien muuntuminen haitalliseen muotoon on hidasta. Teollisuus, kaivokset, maatalous, fossiiliset polttoaineet ja rakennettu ympäristö ovat esimerkkejä raskasmetallien lähteistä. Kuvassa 6 on esitelty raskasmetallien päästölähteitä ja kulkeutumista. Raskasmetallit leviävät ympäristössä veteen ja sedimentteihin liuenneena tai ilmassa. (Beesley *et al.* 2015; Muthanna *et al.* 2005)



Kuva 6. Tyypillisiä raskasmetallien päästölähteitä on kaupungit, teollisuus, kaivokset ja maatalous. Raskasmetallit kulkeutuvat maaperään ja vesistöihin veteen ja sedimentteihin liuenneena tai ilmassa (mukaillen Antweiler *et al.* 1995).

Pilaantuneen maaperän aiheuttamat ympäristö- ja terveysriskit voivat johtua normaali-toiminnasta tai onnettomuustilanteista. Raskasmetallien ympäristöriskeillä tarkoitetaan tilannetta, jossa haitta-aine vaarantaa ympäristön ja sen eliöiden turvallisuutta. Tämä voi

tarkoittaa esimerkiksi pohjaveden pilaantumista, maan mikrobitoiminnan tai kasvillisuuden vähentymistä tai eliöiden heikentynyttä vastustus- ja lisääntymiskykyä. (Muthanna *et al.* 2005) Raskasmetalleille altistuneelle ihmiselle aiheutuu terveysriskejä, jotka voivat ilmentyä muun muassa allergisina reaktioina tai vakavina sairauksina, kuten syöpänä (IARC 2012).

Osa raskasmetalleista on pieninä pitoisuuksina tärkeitä hivenaineita kasveille ja ihmiselle. Tällaisia ovat esimerkiksi kupari, jonka suositeltava päivittäinen saanti annos aikuisille on 0,9 mg. Suurina pitoisuuksina ihmiselle ja eliöille haitallisia ovat etenkin kadmium, elohopea ja arseeni. (Valtion ravitsemusneuvottelukunta 2014)

3.1 Kadmium

Kadmium (Cd) on yleisesti ympäristössä esiintyvä vaarallinen raskasmetalli. Kadmium on sinkkiryhmään kuuluva metalli ja sitä esiintyy useimmiten sulfidimineraaleissa. Luonnollisesti kadmiumia purkautuu tulivuoren purkauksissa ja kallioperän rapautuessa. Teollisesta tuotannosta ja maataloudesta kadmiumpäästöjä syntyy muun muassa fosfaattilannoitteiden ja nikkelikadmiumakkujen valmistuksessa. (IARC 2012) Valtioneuvoston asetuksen 214/2007 (PIMA-asetus) mukaan maaperä arvioidaan mahdolliseksi riskiksi ympäristölle, kun maaperän kadmiumpitoisuus on yli alemman ohjearvon, joka on 50 mg/kg (Valtioneuvosto 2007).

Kadmium kerääntyy maaperästä kasvillisuuteen. Eläimiin kadmium kertyy ravinnon kautta sisäelimiin, etenkin maksaan ja munuaisiin. Kadmiumin kertyminen ihmiskehoon aiheuttaa terveyshaittoja, kuten munuaistoiminnan heikentymistä. (Myllynen *et al.* 2018) Kadmium on myös luokiteltu syöpää aiheuttavaksi aineeksi (IARC 2012).

3.2 Elohopea

Elohopea (Hg) on metalli ja huoneenlämmössä väriltään harmaa ja kiiltävä neste. Elohopeaa esiintyy ympäristössä luonnostaan vakaassa muodossa. Ihmisen toiminnan takia suuria määriä elohopeaa voi saastuttaa ympäristöä, koska elohopea höyrystyy helposti leviten näin ympäristöön. Suomessa kloorialkaaliteollisuus on pääasiallinen elohopean käyttökohde, mutta elohopeasta on myös valmistettu lamppuja ja lämpömittareita sekä elohopea on ollut osa paperiteollisuuden valmistusprosessia. (Harmens & Norris 2008; Myllynen *et al.* 2018) Nykyään elohopean käyttö on vähentynyt Euroopassa lainsäädännön turvin (Euroopan parlamentti ja neuvosto 2017). Todennäköisesti eloho-

peapitoisuudet pysyvät korkeina, koska elohopean elinikä ympäristössä on pitkä. Harmsin ja Norriksen (2008) tutkimuksen mukaan sammalien elohopeapitoisuudet vähenivät Euroopassa 14 vuoden aikana vain 12 %. Maaperä arvioidaan asetuksen alemman ohjearvon mukaan mahdolliseksi riskiksi, kun maaperän elohopeapitoisuus on yli 2 mg/kg (Valtioneuvosto 2007).

Elohopea on hapettuneessa muodossa ihmisille ja ympäristölle erityisen vaarallista. Elohopea kerääntyy huonosti kasveihin, mutta ravinnon kautta elohopeaa pääsee ihmiselämään etenkin kalojen kautta, mutta imeytyminen ei ole niin voimakasta kuin hengitysteitse (WHO 1991). Elohopean on todettu aiheuttavan neurologisia oireita ja sikiöiden epämuodostumia sekä äkillisinä myrkytysoireina muun muassa limakalvojen ja ruoansulatuskanavan ärsyntyntymistä ja keuhkokuumetta. (Myllynen *et al.* 2018).

3.3 Arseeni

Arseeni (Ar) on typpiryhmään kuuluva puolimetalli. Arseenia esiintyy luonnollisesti maa- ja kallioperässä eniten sitoutuneena sulfidi- ja sulfaattimineraaleihin. Arseenin liikkuvuus maaperässä on pientä, mutta se kasvaa pH:n noustessa (Beesley *et al.* 2011). Arseenin merkittävimmät päästölähteet ovat metalli- ja kaivosteollisuus. Arseenia päätyy ympäristöön myös fossiilisten polttoaineiden poltosta ja aiemmin arseenia on käytetty väriaineena ja jopa lääkkeenä. (EFSA 2009; Hallanaro & Loukola-Ruskeeniemi 2014) Asetuksen mukaan arseeni aiheuttaa mahdollisia ekologisia riskejä, kun maaperän arseenipitoisuus on 50 mg/kg (Valtioneuvosto 2007).

Arseenin myrkyllisyys riippuu siitä, millaisessa muodossa arseeni esiintyy. Myrkyllisimmät muodot ovat epäorgaaniset arseniitti (Ar III) ja arsenaatti (Ar V). Arseenin on todettu aiheuttavan äkillisenä oireena pahoinvointia ja ripulia ja pitkäaikaisen arseenin altistus on yhdistetty ääreisveren kierron häiriöihin, syöpään sekä sydän- ja verisuonitauteihin. (IARC 2012) Eliöille ja kasveille arseeni on myrkyllistä 5-20 mg/kg pitoisuuksissa. Pienemmät pitoisuudet aiheuttavat elintoimintojen ja kasvun hidastumista sekä lisääntymisvaikeuksia. Suuremmat pitoisuudet aiheuttavat kuolemaa riippuen eliölajin herkkyydestä arseenille. (Hallanaro & Loukola-Ruskeeniemi 2014)

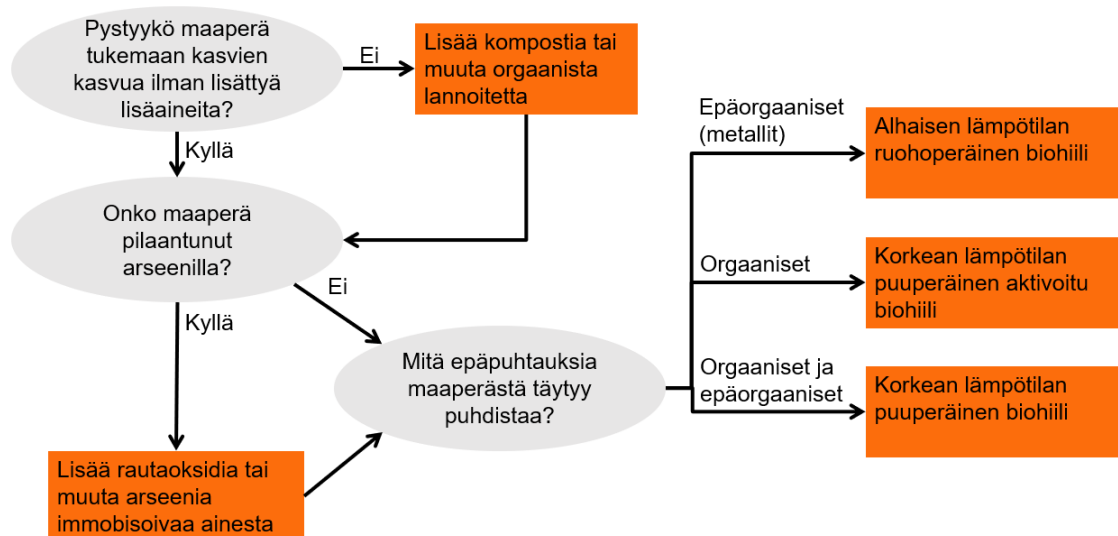
4. PILAANTUNEEN MAAPERÄN KUNNOSTUS BIOHIILELLÄ

Biohiili on suosittu valinta pilaantuneiden maaperän kunnostuksessa, koska biohiili on orgaanista ainesta ja vaatii usein vain vähän esikäsittelyä ennen maaperään levitystä. Biohiilen maaperän kunnostuskyky perustuu biohiilen kykyyn sitoa itseensä erilaisia haitta-aineita. Haitta-aineiden sitouduttua biohiileen ne pysyvät inaktiivisina niin pitkään kuin biohiili säilyy, jopa tuhansia vuosia. (Hilber *et al.* 2017)

Eri biohiilien sorptiokyvyt vaihtelevat ja osan kyvyt eivät yllä edes maaperän muun orgaanisen aineksen tasolle. Toisaalta maan muuhun eloperäiseen ainekseen sitoutuneet haitta-aineet liukenevat helpommin takaisin ympäristöön. (Beesley *et al.* 2011; Hilber *et al.* 2017)

4.1 Kunnostusmenetelmä biohiilellä

Alla kuvassa 7 on yksinkertaistettu kaavio, kuinka puhdistusprosessin biohiili voitaisiin valita. Kaaviossa etenemiseen tarvitaan perustietoja pilaantuneesta maaperän tilasta. Yksinkertaisimmillaan ne ovat maaperän ravinnepitoisuus ja haitta-aineet. Kaavion perusteella pelkkien metallien puhdistukseen voidaan hyödyntää ruuhoperäistä matalan lämpötilan biohiiltä ja mikäli metallien lisäksi tarvitsee puhdistaa orgaanisia haitta-aineita, olisi hyödyllistä käyttää korkean lämpötilan puupohjaista biohiiltä.



Kuva 7. Yksinkertaistettu kaavio hahmottamaan mitä biohiiltä voitaisiin kokeilla pilaantuneeseen maaperään (mukaillen Beesley *et al.* 2011).

Biohiilen käytöstä haitta-aineiden sitojana on tehty vasta vähän kenttäkokeita ja niiden tulokset ovat ristiriitaisempia kuin laboratoriossa saadut tulokset (Beesley *et al.* 2011; Hilber *et al.* 2017). Biohiilen keskeisin ominaisuus haitta-aineiden sitomisessa on biohiilen sorptiokyky, joka riippuu valmistuslämpötilasta ja käytetystä biomassasta. Valmistustapoja ja biomassoja on useita erilaisia, jonka vuoksi on hankala yleisesti määrittää biohiilen kykyä sitoa haitta-aineita.

Kaikkia biohiilen puhdistusmekanismeja ei tunneta kunnolla, koska puhdistustehoon vaikuttaa useat eri asiat, kuten maaperän pH:n ja mikrobiologiset muutokset. Yleisesti ottaen korkean valmistuslämpötilan biohiili soveltuu parhaiten orgaanisten haitta-aineiden poistoon ja matalamman lämpötilan biohiili epäorgaanisten haitta-aineiden ja raskasmetallien poistajiksi. (Beesley *et al.* 2011; Hilber *et al.* 2017) Biohiili sitoo parhaiten kationimuotoisia metalleja, joita ovat esimerkiksi kupari, kadmium, lyijy ja sinkki (Hilber *et al.* 2017).

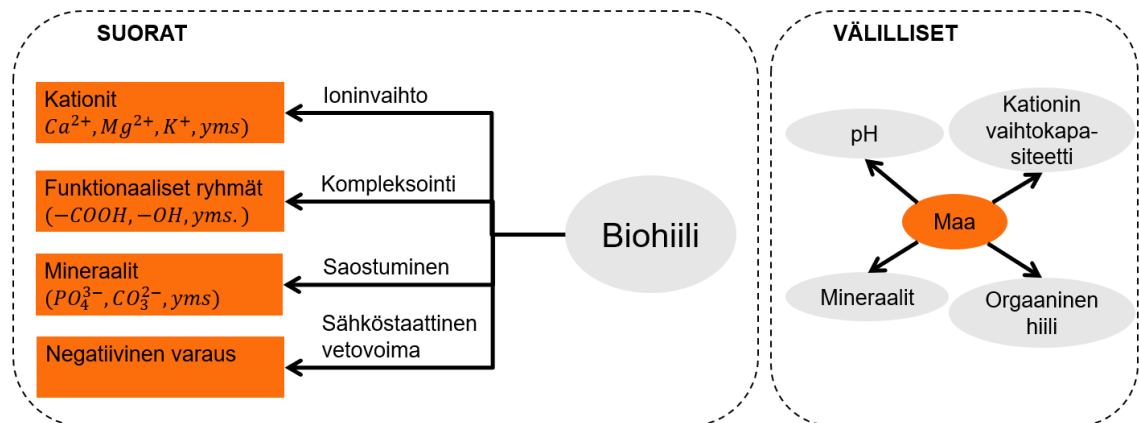
On selvää, ettei biohiili voi samanaikaisesti soveltua orgaanisten ja epäorgaanisten haitta-aineiden sitojaksi, koska näihin vaaditaan erilaisia ominaisuuksia. Orgaanisten haitta-aineiden pysyvyys voi jopa kasvaa biohiilen lisäyksen jälkeen, koska ne voivat olla biohiilessä suojassa mikrobien hajotukselta (Beesley *et al.* 2011).

4.2 Raskasmetallien puhdistaminen biohiilellä

Raskasmetalleilla pilaantuneen maaperän pilaantumista arvioidaan haitta-aineiden pitoisuuksilla. Pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointiin vaikuttaa haitta-aineen pitoisuuden lisäksi muun muassa pilaantuneen alueen sijainti, alueen käyttötarkoitus, altistumahdollisuudet ja niiden riskit. (Valtioneuvosto 2007)

Raskasmetalleilla saastuneet maaperän maalaji ja laatu vaikuttaa biohiilen kykyyn toimia puhdistajana. Raskasmetallit voivat myös keskenään kilpailla biohiilen pinnan sitoutumispaikoista. Biohiilen ei ole katsottu estävän juurikaan metallien liikkuvuutta, mikäli biohiili lisätään neutraaliin maaperään (Beesley *et al.* 2011; Cao *et al.* 2013). Raskasmetalleja immobilisoi tehokkaimmin biohiili, jonka kationinvaihtokapasiteetti on suurempi kuin maaperän oma kationinvaihtokapasiteetti (Beesley *et al.* 2015). Tyypillisen suomalaispellon saven kationinvaihtokapasiteetti on 25 – 50 cmol/kg ja hiekkamaalla taas on todella alhainen kationinvaihtokapasiteetti (Mattila & Rajala 2018). Biohiilen kationinvaihtokapasiteetit ovat raaka-aineesta ja valmistustavasta riippuen 10 – 70 cmol/kg (Buchanan *et al.* 2016). Aktivoimalla biohiilen ominaisuuksia voidaan parantaa, esimerkiksi kasvattamalla kationinvaihtokapasiteettia.

Raskasmetallien puhdistamisessa on tarkoituksena vähentää raskasmetallien kulkeutusta maaperässä sitoen raskasmetallit biohiileen. Alla kuvassa 8 on esitelty suorat ja välilliset puhdistusmenetelmät. Raskasmetallien sitojana biohiili vaikuttaa raskasmetallien liikkuvuuteen joko suoralla vuorovaikutuksella tai muuttamalla maaperän ominaisuuksia välillisesti sellaisiksi, että raskasmetallien saatavuus heikkenee (Brookes *et al.* 2019).



Kuva 8. Biohiilen puhdistusmenetelmät raskasmetalleilla (mukaillen Brookes *et al.* 2019)

Mahdollisia suoria mekanismeista ovat ioninvaihto, kompleksointi, saostuminen ja sähköstaattinen voima. Raskasmetallien ja maaperän vuorovaikutusta voidaan muuttaa myös epäsuorasti muuttamalla välillisesti maaperän ominaisuuksia, kuten pH:ta, mineraalipitoisuutta, orgaanisen hiilen pitoisuutta ja kationinvaihtokapasiteettia. (Beesley *et al.* 2015; Brookes *et al.* 2019)

4.2.1 Ioninvaihto ja sähköstaattinen voima

Adsorption perustana on ioninvaihto, mutta biohiilen puhdistusmekanismin ei katsota yksin johtuvan siitä. Biohiilen puhdistuskyky perustuu kationinvaihtoon, jossa kationit vaihdetaan kiinteän matriisin protoneihin tai muihin metallikationeihin. Maaperässä olevien metallien kationit sitoutuvat biohiileen, jolloin metallit muuntuvat heikommin biosaatavaan muotoon, eli ovat vähemmän haitallisia. Maaperän pH vaikuttaa metallien liukoisuuteen ja ioninvaihtoprosessiin, korkeassa pH:ssa tapahtuu kationinvaihtoprosessi ja matalassa pH:ssa anioninvaihtoprosessi. Biohiilen kationinvaihtokykyä nostattaa myös sen hapettuminen, koska silloin biohiilen negatiivinen varaus ja funktionaaliset ryhmät

lisääntyvät. Biohiilen kationinvaihtokapasiteetti kasvaa maaperän lisäyksen jälkeen, koska ajan myötä biohiili hapettuu maaperässä. (Beesley et al 2011; Beesley *et al.* 2015)

Sähköstaattiseksi vuorovaikutukseksi tarkoitetaan positiivisten ja negatiivisesti varautuneiden hiukkasten välistä vetovoimaa. Maaperässä olevat positiivisesti varautuneet metallit, kuten kupari, sinkki ja lyijy muodostavat negatiivisesti varautuneen biohiilen pinnan välille vetovoiman. Sähköstaattinen voima on sitä suurempaa mitä lähempänä varaukselliset kappaleet ovat toisiaan ja mitä suurempia niiden varaukset ovat. (Beesley *et al.* 2015; Brooker *et al.* 2019)

4.2.2 Kompleksointi ja saostuminen

Kompleksoinnissa biohiilen funktionaaliset ryhmät sitovat raskasmetalleja biohiileen, etenkin biohiilissä, joiden oma mineraalipitoisuus on alhainen (Brooker *et al.* 2019). Biohiilessä olevat funktionaaliset ryhmät, kuten -OH ja -COOH luovat raskasmetalleille sitoutumispaikkoja ja lisäksi raskasmetallien sitoutumista biohiilen pinnalle. (Cao *et al.* 2013).

Saostumisessa kyse on siitä, että biohiilen mineraalikomponentit saostuvat metallien kanssa liukenemattomiksi saostumiksi ja reaktiota säätelee muun muassa maaperän pH ja hapetus-pelkistysreaktioiden olosuhteet (Beesley *et al.* 2011; Heikkinen 2000). Biohiili ei ole täysin orgaanista ainesta, vaan se sisältää myös natriumin, kaliumin, kalsiumin, magnesiumin, rikin, piin ja hiilen hapettuneita mineraalisuoloja, jotka säilyvät pyrolyysin ajan (Beesley *et al.* 2011). Tutkimusten mukaan saostumien on todettu vaikuttavan positiivisesti metallien liikkuvuuteen (Cao *et al.* 2013; Beesley *et al.* 2011).

4.3 Tutkimustuloksia

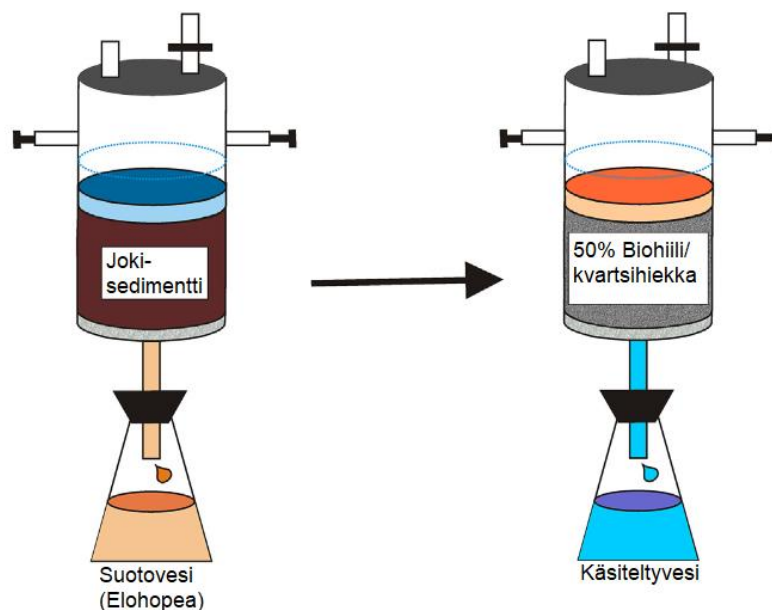
Kadmiumin, elohopean ja arseenin sitoutumisesta biohiileen suoraan maaperästä löytyy vain vähän kenttätutkimuksia, mutta laboratoriotutkimuksia raskasmetallien sitomisesta vesiliuoksesta biohiilellä löytyy. Lähes poikkeuksetta raskasmetallit aiheuttavat ympäristöriskejä, kun ne leviävät veden avulla laajemmin ympäristöön. Biohiilellä kunnostuksessa pyritään estämään raskasmetallien kulkeutuminen maaperässä, jotta raskasmetallit eivät aiheuttaisi laajempia vahinkoja ympäristölle ja ihmisille. Taulukossa 2 on esitelty tutkimustuloksia biohiilen kyvystä sitoa raskasmetalleja itseensä

Taulukko 2. Tutkimustuloksia kadmiumin, elohopean ja arseenin sitouttamisesta biohiileen. *Biohiilen pinta-alan ollessa 5 – 25 m²/g (Alexandre-Franco et al. 2011).

	Biohiilen raaka-aine	Valmistuslämpötila	Maksimi adsorptiokapasiteetti tai puhdistusteho	Lähde
Cd	Seesamin olki	700 °C	5 mg/g	Cho et. al 2016
	Tammen kuori	450 °C	0,008 g/m ² , (0,04 – 2 mg/g *)	Alexandre-Franco et al. 2007
	Lanta	350 °C	50 %	Cao et al. 2013
	Riisin kuori	350 °C	10 %	Cao et al. 2013
Hg	Lanta	600 °C	80 – 90 %	Blowes et al. 2011
	Lanta	300 °C	80 – 90 %	Blowes et al. 2011
	Männyn kaarna	600 °C	90 %	Blowes et al. 2011
	Männyn kaarna	300 °C	30 %	Blowes et al. 2011
	Puu	700 °C	80 %	Blowes et al. 2019
Ar (III)	Riisin kuori	700 °C	18 mg/g	Sadegh-Zadeh et al. 2013
	Riisin kuori Fe(III)-aktivoitu	700 °C	31,4 mg/g	Sadegh-Zadeh et al. 2013
Ar (V)	Riisin kuori	700 °C	5,5 mg/g	Sadegh-Zadeh et al. 2013
	Riisin kuori Fe(III)-aktivoitu	700 °C	15,2 mg/g	Sadegh-Zadeh et al. 2013

Alexandre-Franco *et al.* (2007) tutkimuksessa todettiin tammipuun kuoren valmistetun biohiilen olevan paras sijoja kadmiumille, kun vaihtoehtoina on tammi, mänty ja niiden kuoret. Tammipuun kuoresta valmistetun biohiilen ominaispinta-ala ja huokosmäärä oli suurempi kuin tammesta, männystä tai männyn kuoresta valmistetun biohiilen. Samassa tutkimuksessa myös todettiin tammen kuoren sisältävän eniten kalsiumia, joka osallistuu ioninvaihtoreaktioihin nostaten biohiilen adsorptiokykyä. (Alexandre-Franco *et al.* 2007). Taulukon 2 mukaan Cao *et al.* (2013) tutkimuksessa todettiin, että lantapohjaiset biohiilet soveltuvat paremmin kadmiumin sijoiksi kuin riisin kuorista valmistettu biohiili. Tutkimuksessa sitoutettiin biohiileen erikseen ja samanaikaisesti kadmiumia, lyijyä, kuparia ja sinkkiä, selvittäen raskasmetallien kilpailua biohiilen pinnan sitoutumispaikoista (Cao *et al.* 2013). Alexandre-Franco *et al.* (2007) totesivat tutkimuksiensa perusteella maksimaalisen kadmiumin adsorptio tapahtuvan, kun pH on 4-5.

Blowes *et al.* (2016) tutkivat elohopean sitoutumista lannasta ja männyn kaarnasta valmistettuun biohiileen. Taulukosta 2 nähdään, että liuennut elohopea vähenee 90% korkean lämpötilan (600 °C) biohiilillä ja 30 – 90 % alhaisen lämpötilan (~300 °C) biohiilellä. Elohopean todettiin sitoutuvan biohiilen funktionaalisiin rikkiryhmiin. (Blowes *et al.* 2016) Blowes *et al.* (2019) tutkimuksen mukaan puusta valmistettu biohiili vähentää joenrannan sedimenteistä liukenevaa elohopeaa. Koe suoritettiin kuvan 9 mukaisesti liuottamalla jokisedimentissä oleva elohopea ensin veteen, jonka jälkeen elohopealla saastunut vesi suodatettiin biohiilen ja kvartsihiekan seoksen läpi. Tutkimuksessa havaittiin, myös että biohiilen levitys ehkäisi muita ympäristövaikutuksia, kuten typen ja fosforin vapautumista vesistöön. (Blowes *et al.* 2019).



Kuva 9. Jokisedimentistä puhdistettu elohopea biohiilen ja kvartsihiekan seoksella (mukaillen Blowes *et al.* 2019).

Biohiilien on todettu sitovan arseenia hyvin vedestä ja maksimaalinen arseenin adsorptio tapahtuu pH:n ollessa 3-4 (Alexandre-Franco *et al.* 2007; Mohan & Pittman 2007). Sadegh-Zadeh *et al.* (2013) tutkimuksessa verrattiin arseenin sitouttamista vedestä riisin ja hedelmien kuorista valmistetulla biohiilellä sekä rauta-aktivoitulla (Fe III) biohiilellä. Tutkimuksessa todettiin biohiilen toimivan sellaisenaankin arseenin sitojana, mutta rauta-aktivoitujen toimivat huomattavasti paremmin. (Sadegh-Zadeh *et al.* 2013)

Çepelioğullar *et al.* (2013) mukaan biohiilen katsotaan olevan edullinen ja tehokas adsorbentti raskasmetallien sitojana. Osa biohiilestä tehdyistä tutkimuksista ovat hyvinkin ristiriitaisia (Beesley *et al.* 2011; Hilber *et al.* 2017). Tämä johtuu osakseen, siitä että biohiilen monivaiheisia vaikutuksia ei tunnisteta kunnolla ja biohiilet sekä puhdistuskohteet ovat ominaisuuksiltaan erilaisia. Esiteltyjen tutkimustuloksien perusteella biohiili soveltuu yleisimmin raskasmetallien puhdistukseen happamissa olosuhteissa. Suomen maaperä on luonnollisesti hapan ja biohiili voisi olla ratkaisu raskasmetalleilla pilaantuneiden maaperien kunnostukseen Suomessa. Biohiilen käyttöä raskasmetallien sitojana tulisi tutkia vielä lisää erilaisissa olosuhteissa laboratorioissa ja kentällä.

5. BIOHIILEN KÄYTÖN MAHDOLLISET HYÖDYT JA HAITAT

Biohiilen käyttöön ei ole standardeja ja näkemyserot biohiilen käytöstä ovat ristiriitaisia. Biohiilen käyttö pilaantuneen maaperän kunnostamisessa tulee olla turvallista ympäristölle ja ihmiselle, ja tämä voidaan taata lisätutkimuksilla (Brookes *et al.* 2019). Biohiilellä on raskasmetallien sitojana hyviä ominaisuuksia, mutta huomioon tulee ottaa myös ympäristöä häiritsevät vuorovaikutukset. Biohiili voi itsessään sisältää haitallisia kemikaa- leja, kuten aromaattisia hiilivetyjä (Delle Vedove *et al.* 2011).

Biohiili on luonnollinen ja ympäristöystävällinen vaihtoehto maaperän puhdistamiselle. Biohiili ei pelkästään puhdistaa maaperää haitta-aineilta vaan edistää maaperän ekolo- gista palautumista, vaikkakin kasvien kasvusta biohiiltä sisältävästä maasta on ristirii- taista tutkimusmateriaalia. (Beesley *et al.* 2011) Biohiili sitoo itseensä kasvien tarvitse- mia makroravintoaineita, joten mikäli maaperän ravinnepitoisuus on heikko voi biohiilen lisäys myös heikentää entisestään maaperän hedelmällisyyttä. Tarvittaessa biohiilen li- säksi maaperään tulisi lisätä lannoitetta. Pilaantuneen maaperän kunnostamisessa tär- keä osa on myös kunnostuksen toinen vaihe, jossa edistetään maaperän luonnollista palautumista kasvien ja eliöiden avulla (Delle Vedove *et al.* 2011).

Aktivoimalla biohiiltä voidaan sen ominaisuuksia, kuten kationinvaihtokapasiteettia, muo- kata sopimaan tiettyihin sovelluksiin, mutta tämä lisää usein kustannuksia. (Beesley *et al.* 2011) Sadegh-Zadeh *et al.* (2013) tutkimuksessa rauta-aktivointi nosti huomattavasti biohiilen kykyä sitoa arseenia. On myös mahdollista hyödyntää biohiiltä yhdessä jonkun muun puhdistusprosessin kanssa, kuten hulevesien moniosaisissa suodatinjärjestel- missä.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Biohiili on uusiutuvaa biomassaa, edullisesti ja helposti valmistettavaa tuotetta, jonka vuoksi se on kestävä ratkaisu moniin tilanteisiin. Biohiilen on todettu lisäävän maaperän terveyttä toimien mikrobien kasvualustana, sitoen haitta-aineita ja lisäten maan hedelmällisyyttä tuoden kasvien ravintoaineita helpommin saatavaksi. Biohiili myös sitoo hiilidioksidia pysyvästi maaperään varastoiden sen pois ilmakehästä lieventäen näin ilmastomuutosta.

Biohiilen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet vaihtelevat riippuen pyrolyysin raaka-aineesta ja valmistusolosuhteista. Biohiilen puhdistustehoon vaikuttaa myös maaperän laatu, joka vaihtelee puhdistuskohteissa. Biohiili sitoo raskasmetalleja pinnallensa joko suorasti tai välillisesti muokaten maaperän ominaisuuksia sellaisiksi, että raskasmetallit ovat heikommin saatavassa muodossa. Raskasmetallien adsorptio ei ole riippuvainen ainoastaan biohiilen ja maaperän ominaisuuksista, vaan myös puhdistettavista haitta-aineista ja niiden kyvystä kilpailla biohiilen pinnan sitoutumispaikoista.

Metallien sitomiseen soveltuu parhaiten biohiilet, joilla on korkea kationinvaihtokapasiteetti, mutta samalla mekanismilla, kun ne immobilisoivat epäpuhtauksia ne pidättävät enemmän kasville tärkeitä ravinteita. Metallien sitomisen lisäksi on tärkeää huolehtia maaperän kasvillisuuden palautumisesta. Maaperän kasvillisuuden parantaminen edes auttaa maaperän luonnollista palautumista. Tämän takia jokainen puhdistusprosessi täytyy käsitellä tapauskohtaisesti ja huolellisesti ottaen huomioon biohiilen lisäyksen pitkäaikaiset muutokset maaperässä.

Biohiiltä voidaan pitää hyvänä vaihtoehtona pilaantuneiden maaperien kunnostuksessa happamilla mailla. Joissain tapauksissa puhdistusprosessi vaatii muutakin kuin biohiiltä, kuten biohiilen aktivointia, lannoitteita kasvillisuuden ylläpitämiseksi tai muita suodatusjärjestelmiä. Biohiilen vaikutuksia raskasmetallien sitojana ei tunneta vielä riittävällä tasolla, jotta mekanismeja voitaisiin ennustaa tarkasti eri kohteissa. Lisätutkimukset olisivat välttämättömiä, jotta tietoisuus biohiilestä ja sen käyttömahdollisuuksista kasvaisivat.

LÄHTEET

Alexandre-Franco, M.F., Bricka, M., Gómez-Serrano, V., Gong, H., Mohammad, J., Mohan, D., Pittman, C., Smith, F., Steele, P.H. & Yancey, B. (2007). Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science* 210. pp. 57 – 73.

Antweiler, R.C., Brinton, T.I., Garbino, J.R., Hayes, H.C., Roth, D.R. & Taylor, H.E. (1995). Heavy Metals in the Mississippi River. Contaminants in the Mississippi River. U.S. Geological Survey Circular 1133. Virginia.

Basu, P. (2013). Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: Practical design and theory 2nd Edition. Amsterdam. Academic Press.

Beesley, L., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Moreno-Jiménez, E., Robinson, B. & Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution* 159. pp. 3269 – 3282.

Beesley, L., Fellet, G., Melo, L., Moreno-Jiménez, E. & Sizmur T. (2015) Biochar and heavy metals. Julkaisussa: Lehmann J., Joseph S. Biochar for environmental management: Science, technology and implementation. 2nd Edition. Routledge. pp. 563 – 594.

Blowes, D.W., Dyer, J.A., Gibson, B.D., Landis, R.C., Ma, J., Ptacek, C.J. & Wang, A. O. (2019). Application of hardwood biochar as a reactive capping mat to stabilize mercury derived from contaminated floodplain soil and riverbank sediments. *Science of The Total Environment* 652. pp. 549 – 561.

Blowes, D.W., Landis, R.C., Liu, P. & Ptacek, C.J. (2016). Mechanisms of mercury removal by biochars produced from different feedstocks determined using X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials* 308. pp. 233 – 242.

Björnström, M., Karlsson, M., Koukkari, P., Källi, A., Siipola, V. & Wendling, L. (2019). Biohiilen valmistus ja käyttö vedenpuhdistukseen. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Espoo.

Bol, R., Krull, E., Lopez-Capel, E. & Sohi, S. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. CSIRO Land and Water Science Report 05/09.

Bolan, N.S., Chen, S.S., Gao, B., Mandal, S., Ok, Y.S., Rajapaksha, A.U., Tsang D.C.W., Vithanage, M. & Zhang, M. (2016). Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 148. pp. 276 – 291.

Bridgwater, A.V., Meier, D. & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30. pp. 1479 – 1493.

Brookes, P., Dai, Z., He, L., Liu, G., Xu, J. & Zhong H. (2019). Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China. *Environmental Pollution* 252. pp. 846 – 855.

Buchanan, A.C., Day, D., Evans, B.R., Hawkins, B., Kidder, M.K. & Lee, J.W. (2016). Characterization of biochars produced from peanut hulls and pine wood with different pyrolysis conditions. *Bioresources and Bioprocessing*.

Buss, W., Graham, M. C., Shepherd, J.G. & Mašek, O. (2016). Suitability of marginal biomass-derived biochars for soil amendment. *Science of the Total Environment* 547. pp. 314 – 322.

Cao, X., Zhap, L. & Xu, X. (2013). Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. *Chemosphere* 92. pp. 955 – 961.

Cayuela, M., Clough, T., Donne, S., Joseph, S., Kammann, C., Kimber, S., Pal Singh, B., Spokas, K. & Zwieten, L. (2015) Biochar effect on nitrous oxide and methane emissions from soil. *Julkaisussa: Lehmann, J. & Joseph, S. Biochar for environmental management: Science, technology and implementation. 2nd Edition. Routledge. pp. 489 – 520.*

Chang, S., Klasson, K.T. & Uchimiya, M. (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials* 190. pp. 432 – 441.

Çepelioğullar, Ö., Kılıç, M., Kırbıyık, Ç. & Pütün, A.E. (2013). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by biochar, a by-product of pyrolysis. *Applied Surface Science* 283. pp. 856 – 862.

Cho, J., Delaune, R.D., Heo, J., Kim, S., Park, J., Ok, Y.S. & Seo, D. (2016). Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere* 142. pp. 77 – 83.

De Gisi, S., Petta, L. & Wendland, C. (2014). History and technology of terra preta sanitation. *Sustainability* 6. pp. 1328 – 1345.

Delle Vedove, A., Fellet, G., Marchiol, G. & Peressotti A. (2011). Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere* 83. pp. 1262 – 1267.

EFSA. (2009). Scientific Opinion on Arsenic in Food. European Food Safety Authority (EFSA). *EFSA Journal* 2009 7(10)1351. Italy.

Eggleston, G. & Lima, I. (2015). Sustainability Issues and Opportunities in the Sugar and Sugar-Bioprocess Industries. *Sustainability* 7. p. 12209 – 12235.

Euroopan komissio. (2000). Komission päätös (EU) 2000/532.

Euroopan parlamentti ja neuvosto. (2017). Parlamentin ja neuvoston asetus (EU) 2017/852. "Elohopea-asetus".

Gu, Y., Hu, X., Liu, Y., Tan, X., Wang, X., Yang, Z. & Zeng, G. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125. pp. 70–85.

Hallanaro, E.L. & Loukola-Ruskeeniemi K. (2014). Arseenia kalliolla! ja mitä siitä seuraa. *Geologian tutkimuslaitos. Erikoisjulkaisut. Espoo.*

Harmens, H. & Norris, D. (2008). Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005). Programme Coordination Centre for the ICP Vegetation. Centre for Ecology & Hydrology. Natural environment research council.

Heikkinen, P. (2000). Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä. Tutkimusraportti 150. Geologian tutkimuskeskus. Espoo.

Hilber, I., Bastos, A.C., Loureiro, S., Soja, G., Marsz, A., Cornelissen, G. & Bucheli, T. D. (2017). The different faces of biochar: Contamination risk versus remediation tool. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 25. pp. 86 – 104.

IARC International Agency for Research on Cancer (2012). Arsenic, metals, fibres and dusts. A review of human carcinogens. World Health Organization 100C.

Jeffery, S., Verheijen, F.G.A., van der Velde, M. & Bastos, A.C. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 144. pp. 175 – 187.

Korotta-Gamage, S.M. & Sathasivan, A. (2017). A review: Potential and challenges of bio-logically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process. *Chemosphere* 167. pp. 120 – 138.

Lehmann, J. & Joseph, S. (2015) *Biochar for environmental management: Science, technology and implementation*. Routledge. pp. 1 – 14.

Mašek O. (2018). Biochar in thermal and thermochemical biorefineries – production of biochar as a coproduct. *Handbook of Biofuels Production – Process and Technologies* .2nd Edition. Chapter 21.

Mattila, T.J. & Rajala J. (2018). Kationinvaihtokapasiteetin määrittäminen ja käyttö viljavuusanalyysin tuloksin, raportteja 179. Ruralia-instituutti. Helsingin yliopisto.

Mohan, D. & Pittman C.U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – a critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142. pp. 1 – 53.

Mohanty, S.K., Valença, R., Berger, A.W., Yu, I.K.M., Xiong, X., Saunders, T.M., Tsang, D.C.W. (2018). Plenty of room for carbon on the ground: Potential applications of biochar for stormwater treatment. *Sci. Total Environ* 625. pp. 1644–1658.

Muthanna T., Viklander, M., Gjesdahl, N. & Throlfsson S. (2005). Heavy metal removal in cold climate bioretention. Norwegian University of Science and Technology.

Myllynen, P., Santonen, T., Savolainen, K. & Vähäkangas, K. (2018) Työperäinen altistumisen ja torjunta-aineiden aiheuttamat myrkytykset. Julkaisussa: Anttila, V.J., Hakola, J. & Ruskoaho, H. *Lääketieteellinen farmakologia ja toksikologia*.

Robillard, T. (2019). Biocharred wood - close up in hand (valokuva). Natural Resources Conservation Service. Saatavissa: [viitattu 4.11.2019] <https://www.flickr.com/photos/55204730@N08/48673942181>

Sadegh-Zadeh, F., Samsuri, A.W. & Seh-Bardan, B.J. (2013). Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1. pp. 981 – 988.

Stickpng. (2019). Pile of Black Pellets (valokuva). Saatavissa: [viitattu 21.11.2019] <https://www.stickpng.com/img/miscellaneous/pellets/pile-of-black-pellets>

Valtion ravitsemusneuvottelukunta. (2014). Terveyttä ruoasta – Suomalaiset ravitsemussuosituksat 2014. Helsinki 2018

Valtioneuvosto. (2007). Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007. Finlex.

Warnock, D.D., Lehmann, J., Kuyper, T.W., & Rillig, M.C. (2007). Mycorrhizal responses to biochar in soil-concepts and mechanisms. Plant and Soil 300. pp. 1–2.

Wilson, K. (2014). How biochar works in soil. The Biochar Journal. Version of 31th October 2014. Saatavissa: [viitattu 28.10.2019] <https://www.biochar-journal.org/en/ct/32-How-biochar-works-in-soil>

World Health Organization WOH. (1991). International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 118.